

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-224961
 (43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.CI B41M 5/26
 G11B 7/24
 G11B 7/26

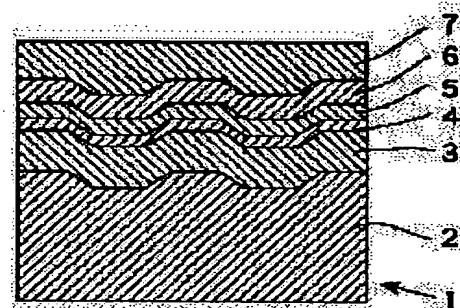
(21)Application number : 07-056630
 (22)Date of filing : 21.02.1995

(71)Applicant : TDK CORP
 (72)Inventor : TOMINAGA JUNJI
 INABA AKIRA
 HARATANI SUSUMU

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND METHOD FOR MEASURING ACTIVATING ENERGY**(57)Abstract:**

PURPOSE: To enhance a reliability of a phase-changing optical recording medium in the storage under a high-temperature environment by a method wherein a phase-changing recording layer is formed on a substrate, a dielectric layer is formed on the recording layer, the recording layer has a composition represented by a formula, and an activating energy for the recording layer is determined to a specific value.

CONSTITUTION: An optical recording medium 1 is provided with a lower dielectric layer 3, a phase-changing recording layer 4, an upper dielectric layer 5, a reflecting layer 6, and a protective layer 7 on a substrate 2. The recording layer 4 has a composition represented by a formula $[(AaBbCc)1-dDd]1-e Me$ (A is Ag and/or Au, B is Sb and/or Bi, C is Te and/or Se, D is In or In and Al and/or P, M is at least one element selected out of Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, W, and Mo, and (a), (b), (c), (d) and (e) representing an atomic ratio meet $0 < ac \leq 0.02$, $0.6 \leq b < 1$, $0 < c < 0.40$, $a+b+c=1$, $0 < d \leq 0.06$, and $0 \leq e \leq 0.20$). An activating energy for the recording layer is determined to be not less than 3.0eV.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 26.11.1997
 [Date of sending the examiner's decision of rejection]
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
 [Date of final disposal for application]
 [Patent number] 3268157
 [Date of registration] 11.01.2002
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
 [Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-224961

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 41 M 5/26		7416-2H	B 41 M 5/26	X
G 11 B 7/24	5 1 1	8721-5D	G 11 B 7/24	5 1 1
	7/26	8721-5D		7/26

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全8頁)

(21)出願番号	特願平7-56630	(71)出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22)出願日	平成7年(1995)2月21日	(72)発明者	富永 淳二 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	福葉 亮 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(72)発明者	原谷 進 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
		(74)代理人	弁理士 石井 陽一

(54)【発明の名称】光記録媒体および活性化エネルギー測定方法

(57)【要約】

【目的】高温環境下で保存した場合の相変化型光記録媒体の信頼性を向上させる。また、相変化膜等の薄膜の活性化エネルギーを正確に求める方法を提供する。

【構成】基板上に、下記式で表わされる組成の記録層と誘電体層とを有し、記録層の活性化エネルギーが3.0eV以上である光記録媒体。

式 $[((A_g, A_u)_a (S_b, B_i)_b (T_e, S_e)_c)_{1-d} (I_n, A_l, P)_d]_{1-e} M_e$
 $(0 < a \leq 0.20, 0.6 \leq b < 1, 0 < c < 0.4, 0, a + b + c = 1, 0 < d < 0.06, 0 \leq e \leq 0.20)$

結晶化エネルギーは、記録層を誘電体に挟んだ状態で、昇温速度と結晶化温度との関係から求める。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に相変化型の記録層を有し、記録層上に誘電体層を有し、記録層が下記式で表わされる組成を有し、記録層の活性化エネルギーが3.0eV以上である光記録媒体。

式 $((A_a B_b C_c)_{1-d} D_d)_{1-e} M_e$

(上記式において、Aは、Agおよび/またはAuであり、Bは、Sbおよび/またはBiであり、Cは、Teおよび/またはSeであり、Dは、Inであるか、InならびにAlおよび/またはPであり、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である。また、a、b、c、dおよびeは原子比を表わし、

$$0 < a \leq 0.20,$$

$$0.6 \leq b < 1,$$

$$0 < c < 0.40,$$

$$a + b + c = 1,$$

$$0 < d < 0.06,$$

$$0 \leq e \leq 0.20$$

である)

【請求項2】 記録層の結晶化エネルギーが、記録層を誘電体に挟んだ状態で、昇温速度と結晶化温度との関係から求められたものである請求項1の光記録媒体。

【請求項3】 記録層の結晶化温度が、記録層の光透過率または光反射率を測定することにより求められたものである請求項2の光記録媒体。

【請求項4】 薄膜の活性化エネルギーを、前記薄膜についての昇温速度と結晶化温度との関係から求める方法において、前記薄膜を誘電体に挟んだ状態で結晶化温度を測定する活性化エネルギー測定方法。

【請求項5】 前記薄膜の厚さが10~100nmである請求項4の活性化エネルギー測定方法。

【請求項6】 前記薄膜の結晶化温度を、前記薄膜の光透過率または光反射率を測定することにより求める請求項4または5の活性化エネルギー測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光ビーム照射による記録層の結晶状態の変化を利用して情報の記録を行なう光記録媒体と、光記録媒体の相変化膜や光磁気記録膜などの薄膜の活性化エネルギーを測定する方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、高密度記録が可能で、しかも記録情報を消去して書き換えることが可能な光記録媒体が注目されている。書き換え可能な光記録媒体のうち相変化型の光記録媒体は、レーザー光を照射することにより記録層の結晶状態を変化させ、このような状態変化に伴なう記録層の反射率変化を検出するものである。相変化型の光記録媒体は单一の光ビームによるオーバーライトが可能であり、また、駆動装置の光学系が光磁気記録媒

体のそれに比べて単純であるため、注目されている。

【0003】 相変化型の光記録媒体には、結晶状態と非晶質状態とで反射率の差が大きいこと、非晶質状態の安定度が比較的高いことなどから、Ge-Te系材料が用いられることが多いが、最近、カルコパイライトと呼ばれる化合物を応用することが提案されている。

【0004】 カルコパイライト型化合物は化合物半導体材料として広く研究され、太陽電池などにも応用されている。カルコパイライト型化合物は、化学周期律表を用いると $Ib-IIIb-Vb_2$ や $IIb-IVb-Vb_2$ で表わされる組成であり、ダイヤモンド構造を2つ積み重ねた構造を有する。カルコパイライト型化合物はX線構造解析によって容易に構造を決定することができ、その基礎的な特性は、例えば月刊フィジクスvol.8, No.8, 1987, pp-441や、電気化学vol.56, No.4, 1988, pp-228などに記載されている。

【0005】 これらのカルコパイライト型化合物の中で特にAgInTe₂は、SbやBiを用いて希釈することにより、線速度7m/s前後の光記録媒体の記録層材料として使用できることが知られている(特開平3-240590号公報、同3-99884号公報、同3-82593号公報、同3-73384号公報、同4-151286号公報等)。

【0006】 このようなカルコパイライト型化合物を用いた相変化型光記録媒体の他、特開平4-267192号公報や特開平4-232779号公報、特開平6-166268号公報には、記録層が結晶化する際にAgSbTe₂相が生成する相変化型光記録媒体が開示されている。

【0007】 本発明者らが先に出願した特願平4-108996号、同4-179267号、同4-253832号、同5-17968号、同5-341818号、同6-87854号などでも、Ag、Sb、Te、Inを主体とし、さらにVやTi等を添加して信頼性等の特性向上をはかった記録層を有する相変化型光記録媒体を提案している。

【0008】 しかし、記録時の線速度が速い場合、高温環境下における信頼性が不十分となる。例えば、信頼性向上のためにVを添加しても、記録時の線速度が4m/s以上であった場合には、80°Cの環境下で保存すると200時間程度で非晶質状の記録マークが結晶化してしまう。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高温環境下で保存した場合の相変化型光記録媒体の信頼性を向上させることであり、他の目的は、相変化膜等の薄膜の活性化エネルギーを正確に求める方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】 このような目的は、下記

(1)～(6)のいずれかの構成により達成される。

(1) 基板上に相変化型の記録層を有し、記録層上に誘電体層を有し、記録層が下記式で表わされる組成を有し、記録層の活性化エネルギーが3.0eV以上である光記録媒体。

式 $\{(A_a B_b C_c)_{1-d} D_d\}_{1-e} M_e$

(上記式において、Aは、Agおよび/またはAuであり、Bは、Sbおよび/またはBiであり、Cは、Teおよび/またはSeであり、Dは、Inであるか、InならびにAlおよび/またはPであり、Mは、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mn、WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素である。また、a、b、c、dおよびeは原子比を表わし、

$$0 < a \leq 0.20,$$

$$0.6 \leq b < 1,$$

$$0 < c < 0.40,$$

$$a + b + c = 1,$$

$$0 < d < 0.06,$$

$$0 \leq e \leq 0.20$$

である)

(2) 記録層の結晶化エネルギーが、記録層を誘電体に挟んだ状態で、昇温速度と結晶化温度との関係から求められたものである上記(1)の光記録媒体。

(3) 記録層の結晶化温度が、記録層の光透過率または光反射率を測定することにより求められたものである上記(2)の光記録媒体。

(4) 薄膜の活性化エネルギーを、前記薄膜についての昇温速度と結晶化温度との関係から求める方法において、前記薄膜を誘電体に挟んだ状態で結晶化温度を測定する活性化エネルギー測定方法。

(5) 前記薄膜の厚さが10～100nmである上記

(4)の活性化エネルギー測定方法。

(6) 前記薄膜の結晶化温度を、前記薄膜の光透過率または光反射率を測定することにより求める上記(4)または(5)の活性化エネルギー測定方法。

【0011】

【作用および効果】本発明者らは、Ag-Sb-Te₂相を主体とする相変化型の記録層では、非晶質-結晶転移に伴なう活性化エネルギーが、高温環境下で保存した場合の記録マークの結晶化と強く関係することを見いだした。そして、記録層単独ではなく、媒体中に組み込まれた状態での記録層の活性化エネルギーが3.0eV以上であるとき、信頼性が著しく改善されることを見いだした。

【0012】従来、薄膜の活性化エネルギーを求める方法としては、キッシンジャー法が好ましく利用されている。この方法では、昇温速度と結晶化温度との関係から結晶化エネルギーを求める。キッシンジャー法により相変化膜の活性化エネルギーを求めた例としては、例えば第6回相変化記録研究会予稿集第27ページ(応用物理

学会)が挙げられる。この文献では、ガラス表面に相変化膜を形成した後、これを削り落とし、DSC等で結晶化温度を測定して活性化エネルギーを求めている。しかし、この方法では、結晶化温度測定時に相変化膜が酸化し、また、膜を削り落とす際に膜表面の特性が変化してしまうため、正確な測定値が得られない。

【0013】このような従来の方法に対し、本発明では、相変化膜等の薄膜の活性化エネルギーをキッシンジャー法により測定する際に、薄膜を誘電体で挟んだ状態とするので、薄膜の酸化を防ぐことができ、測定に際して膜質が変化することもない。

【0014】また、相変化型光記録媒体や光磁気記録媒体の記録層の厚さは一般に100nm以下と薄く、媒体中では誘電体に挟まれているため、量子サイズ効果の影響が強くなる。すなわち、薄膜は、面内方向に比べて厚さ方向の寸法が極端に小さいため、エネルギー準位が不連続となり、厚さ方向の電子準位が制限される(Advances in Physics, 1993, vol. 42, No. 2, P173-266)。また、誘電体との界面における結晶転移時の界面張力の効果が顕著となる。このため、従来の方法で測定された活性化エネルギーは、実際の媒体中における活性化エネルギーよりも高くなり、正当な評価ができない。しかし本発明では、薄膜を誘電体で挟むことにより、量子サイズ効果を取り込むことができるため、実際の媒体中における状態を再現できる。

【0015】本発明の光記録媒体は、本発明の方法により測定された活性化エネルギーが3.0eV以上で、かつ所定組成の記録層を有するため、高温下で保存した場合でも記録マークの結晶化が抑えられ、高い信頼性が得られる。

【0016】なお、相変化膜の活性化エネルギーの記述がある上記文献では、活性化エネルギーの最大値が3.0eVとなっている。同文献において、相変化膜が誘電体で挟まれていないことを考慮すると、媒体中における実際の活性化エネルギーは3.0eVを大きく下回ると考えられる。また、同文献において3.0eVの活性化エネルギーを示した組成はAg-In-Te₂:Sb=1:1である。この組成ではIn含有率が12.5原子%となり、本発明範囲を上回る。Inが過多であると、一般にAg-Sb-Te₂結晶の成長が阻害されるため、速い線速度で記録、消去、再生を行なう媒体には不適である。しかも、同文献ではAg-In-Te₂を主体に考えており、この点でも本発明とは異なる。

【0017】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0018】本発明の光記録媒体は、基板上に相変化型の記錰層を有する。この記録層は、A(Agおよび/またはAu)、B(Sbおよび/またはBi)、C(Teおよび/またはSe)およびD(Inであるか、Inな

らびにA₁および／またはP)を含有し、好ましくはM(Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, WおよびMoから選択される少なくとも1種の元素)を含有する。

【0019】この記録層では、未記録部が結晶質、記録マークが非晶質または微結晶質となるように記録が行なわれる。

【0020】未記録部には、結晶相としてAgSbTe₂相等のABC₂相が含まれることが好ましい。記録層の反射率変化は、主としてABC₂相が担う。また、未記録部には、ABC₂相の他に、Sb相等のB相が含まれることが好ましい。B相は結晶相である。

【0021】記録層がDを含む場合、DはCと結合し、未記録部においてIn-Te相等のD-C相として存在する。D-C相は、DおよびCを主体とする結晶相であり、実質的にD:Cは1:1であると考えられる。

【0022】上記各相の存在は、透過型電子顕微鏡、EPMA等により確認することができる。

【0023】Mは、ABC₂の結晶構造の変化を阻害することにより結晶転移速度(非晶質ないし微結晶が粗大結晶に成長する速度)を低下させると考えられる。Mの添加理由は以下のとおりである。記録用光ビームに対する記録層の相対線速度が遅い場合には、光ビームによる熱の影響が照射領域外にまで及ぶことになる。Ag-Sb-Te系の記録層を用いた相変化型光記録媒体では、光ビームにより加熱された領域が急速に冷却されて非晶質や微結晶状態となることにより信号が記録されるが、信号記録部が長い11T信号などの記録部では、照射終了領域が隣接する照射部の影響を受けて引き続き僅かに加熱されるため、冷却速度が遅くなつて記録マークの非晶質化または微結晶質化が不十分となることがある。このため、良好なC/Nが得られなくなり、また、良好な繰り返し記録特性も得られなくなる。Mは、結晶成長を阻害することにより結晶転移速度を低下させるため、記録マークの非晶質化または微結晶質化が容易となるので、良好なC/Nが得られ、変調度も高くなる。また、繰り返し記録特性も向上する。なお、結晶転移速度低下効果は、MのうちTiおよびV、特にTiが高い。また、高温・高温などの悪条件下での信頼性を向上させる効果は、VおよびTiが良好であり、特にVは信頼性向上効果が極めて高い。従つて、TiおよびVの1種以上、特にVがM全体の80原子%以上、特に100原子%を占めることが好ましい。

【0024】記録層の活性化エネルギーは、3.0eV以上、好ましくは3.2eV以上である。記録層の活性化エネルギーが小さいと、非晶質の記録マークが高温下での保存により結晶化しやすくなる。記録層の結晶化エネルギーの上限は特にないが、通常、5eV程度以下である。

【0025】記録層の活性化エネルギーは、本発明の活性化エネルギー測定方法を用いて測定する。具体的に

は、キッシンジャー法を用いて以下のようにして測定する。

【0026】まず、被測定層を誘電体で挟まれた状態となるように形成して、測定用サンプルとする。具体的には、ガラスや樹脂からなる基板上に被測定層を形成し、さらに誘電体層で被覆してもよく、基板上に誘電体層を形成し、次いで被測定層および誘電体層を順次形成してもよい。被測定層は、媒体中の実際の記録層と同じ厚さに形成する。誘電体層は、実際の媒体と同様に、通常、被測定層の上下に設けることが好ましい。ただし、この誘電体層の材質は、後述する上部誘電体層および下部誘電体層に用いられる材質から適宜選択してよく、その厚さも好ましくは10nm以上、より好ましくは30nm以上の範囲から適宜選択してよい。少なくとも一方の誘電体が薄すぎると、酸化防止効果が不十分となる他、量子サイズ効果の取り込みが不十分となる。誘電体の厚さの上限は特にないが、200nmを超える厚さとする必要はない。

【0027】次に、被測定層の結晶転移温度を測定する。結晶転移温度の測定は、昇温速度を変更して少なくとも3回行なう。例えば、昇温速度を0.30~5.0K/min、好ましくは0.50~3.0K/minの範囲から選択して室温付近から昇温し、結晶化温度を測定する。結晶化温度は、光透過率または光反射率の変化によって判定することが好ましい。そして、昇温速度をV_tとし、結晶化温度をT_xとしたとき、1/T_xを横軸に、1n(V_t/T_x²)を縦軸にプロットし、プロットされた少なくとも3点を結ぶ直線を引き、その傾きから活性化エネルギーを求める。

【0028】なお、本発明の測定方法は、前述したように相変化膜以外の薄膜の活性化エネルギーの測定にも適用できる。例えば、光磁気記録膜や光学ガラスについての測定に適用でき、色素の分解や合金の拡散速度の測定などにも適用できる。本発明の測定方法が適用される薄膜の厚さは特に限定されないが、厚さ10~100nm、特に15~60nmの薄膜に対して本発明は特に適当である。相変化膜以外の測定の場合でも、被測定層を挟む誘電体は、相変化膜の測定の際と同様な構成とすればよい。

【0029】本発明の光記録媒体の記録層の組成は、下記式で表わされる。

【0030】

式 $\{ (A_a B_b C_c)_{1-d} D_d \}_{1-e} M_e$

【0031】上記式において、a、b、c、dおよびeは原子比を表わし、

$$0 < a \leq 0.20,$$

$$0.6 \leq b < 1,$$

$$0 < c < 0.40,$$

$$a + b + c = 1,$$

$$0 < d < 0.06,$$

$0 \leq e \leq 0.20$
であり、好ましくは
 $0.03 \leq a \leq 0.18$ 、
 $0.70 \leq b \leq 0.85$ 、
 $0.10 \leq c \leq 0.35$
 $a + b + c = 1$ 、
 $0.02 \leq d \leq 0.05$ 、
 $0.001 \leq e \leq 0.10$
である。

【0032】上記式において a が小さすぎると、記録マークの再結晶化が困難となり、繰り返しオーバーライトが困難となる。 a が大きすぎると、記録層の信頼性が低くなってしまう。すなわち、高温で保存したときに記録マークの結晶化が進んで、C/Nや変調度が劣化しやすくなる。また、繰り返して記録を行なったときのC/Nおよび変調度の劣化も進みやすくなる。

【0033】上記式において b が小さすぎると、未記録部におけるB相の割合が減少し、相変化に伴なう反射率差は大きくなるが結晶転移速度が急激に遅くなつて消去が困難となる。 b が大きすぎると、相変化に伴なう反射率差が小さくなつて変調度が小さくなり、また、結晶転移速度が速くなりすぎる。

【0034】上記式において c が小さすぎると、ABC₂相を形成するためのCが不足し、ABC₂相の割合が減少してしまう。このためAが過剰となって、A相や他のABC₂相以外の相を構成することになる。このため、記録時にAが記録マークから未記録部にほとんど拡散しないか、あるいは逆にAが記録マーク中に拡散してしまい、信頼性向上が実現しないか、信頼性はかえって低下する。 c が大きすぎると、ABC₂相とD-C相とを形成した後でもCが過剰となって、C相が形成される。C相は結晶転移速度を低下させるため、消去が困難となる。

【0035】上記式において d が小さすぎると、D-C相の割合が減少する。D-C相はABC₂相の結晶粒の成長を阻害する作用を示すため、D-C相の減少はABC₂相の結晶粒の成長を助長する。このため、記録マークの非晶質化が不十分となつて変調度が低下し、また、信頼性も低くなつてしまう。 d が大きすぎると、ABC₂相の結晶粒の成長が阻害されるため、消去が困難となる。

【0036】上記式において、 e が小さすぎると、結晶転移速度が速くなりすぎるので、良好なC/Nが得られなくなり、繰り返し記録特性も不良となる。 e が大きすぎると、相変化に伴なう反射率変化が小さくなつて十分な変調度が得られなくなる。

【0037】AとしてはAgが好ましく、好ましくはA中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上をAgとし、さらに好ましくはAgだけを用いる。A中のAu比率が高すぎると結晶転移速度が速くなりすぎ、十

分な変調度およびC/Nを確保することが難しくなる。

【0038】BとしてはSbが好ましく、好ましくはB中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上をSbとし、さらに好ましくはSbだけを用いる。B中のBi比率が高すぎると記録層の吸収係数が増加して光の干渉効果が減少し、このため結晶-非晶質間の反射率差が小さくなつて高C/Nが得られなくなる。

【0039】CとしてはTeが好ましく、好ましくはC中の50原子%以上、より好ましくは80原子%以上をTeとし、さらに好ましくはTeだけを用いる。C中のSe比率が高すぎると結晶転移速度が遅くなりすぎ、十分な消去率が得られなくなる。

【0040】D中のInの比率は、好ましくは60原子%以上、より好ましくは80原子%以上である。D中のIn比率が低すぎると、信頼性が低くなる。記録時には、記録マークにおいてAgが周囲に拡散し、Agの替わりにInがTeと結合してIn-Te結晶となる。In-Teの微小結晶核は、Ag-Sb-Te₂相等のABC₂相の結晶成長を阻害するが、In量が少ないとIn-Teの微小結晶核が少なくなるため、ABC₂の微小結晶核が結合して成長しやすくなり、記録マークの安定性が不十分となるのである。なお、AlとPとの比率は任意である。

【0041】記録層中には、上記した記録層に加え、例えば、微量不純物として、Cu、Ni、Zn、Fe、O、N、C等の他の元素が含まれていてよいが、これらの元素の合計含有量は0.05原子%以下であることが好ましい。

【0042】記録層の組成は、電子線プローブマイクロアナリシス(EPMA)やX線マイクロアナリシスなどにより測定することができる。

【0043】なお、記録層の吸収係数kは、結晶状態のときが3.3程度、微結晶ないし非晶質のときが2.2程度である。

【0044】記録層の厚さは、好ましくは10~50nm、より好ましくは13~30nmとする。記録層が薄すぎると結晶相の成長が困難となり、相変化に伴なう反射率変化が不十分となる。一方、記録層が厚すぎると、記録マーク形成時に記録層の厚さ方向へAが多量に拡散し、記録層内方向へ拡散するAの比率が小さくなつてしまつたため、記録層の信頼性が低くなつてしまつ。

【0045】記録層の形成方法は特に限定されず、スパッタ法や蒸着法などから適宜選択すればよいが、通常、スパッタ法を用いる。スパッタ法を用いる場合、合金ターゲットだけを用いてもよく、金属単体や合金からなるターゲットを複数種用いて多元スパッタを行なつてもよい。このようなターゲットを用いて形成された記録層は、非晶質であるため、記録前に初期化操作が必要である。初期化は、バルクイレーザなどによって結晶化させることにより行なう。

【0046】ただし、スパッタ工程を2工程または3工程に分割することにより、結晶化した記録層を形成することができる。この方法では、AおよびCを主体とするA-C系金属をスパッタするA-C系金属スパッタ工程と、Bを主体とするB系金属をスパッタするB系金属スパッタ工程とを隣接して設ける。そして、B系金属にDを含有させるか、B系金属スパッタ工程に隣接して、Dを主体とするD系金属をスパッタするD系金属スパッタ工程を設ける。Mは、A-C系金属、B系金属およびD系金属の少なくとも1種に含有させればよい。この方法の詳細は、本願出願人による平成7年2月13日付の出願（整理番号07P007）において開示されている。

【0047】本発明の光記録媒体の構成例を図1に示す。同図において光記録媒体1は、基板2上に下部誘電体層3、記録層4、上部誘電体層5、反射層6および保護層7を有する。

【0048】この構成の光記録媒体では基板2を通して記録層4に光ビームが照射されるので、基板2は、用いる光ビームに対して実質的に透明である材質、例えば、樹脂やガラスなどから構成されることが好ましい。これらのうち、取り扱いが容易で安価であることなどから、基板の材質としては樹脂が好ましい。具体的には、アクリル樹脂、ポリカーボネート、エポキシ樹脂、ポリオレフィン等の各種樹脂を用いればよい。基板の形状および寸法は特に限定されないが、通常、ディスク状であり、厚さは0.5~3mm程度、直径は50~360mm程度である。基板の表面には、トラッキング用やアドレス用等のために、グループ等の所定のパターンが必要に応じて設けられる。

【0049】下部誘電体層3は、記録層の酸化を防ぎ、また、記録時に記録層から基板に伝わる熱を遮断して基板を保護する。上部誘電体層5は、記録層を保護すると共に、記録後、記録層に残った熱を熱伝導により放出するためには設けられる。各誘電体層に用いる誘電体は特に限定されず、例えば、SiO₂等の酸化ケイ素やSi₃N₄等の窒化ケイ素、ZnS等の硫化亜鉛、あるいはこれらの混合物など、透明な各種セラミックスを用いればよく、また、各種ガラスなどを用いてもよい。また、例えば、La、Si、OおよびNを含有する所謂LaSiONや、Si、Al、OおよびNを含有する所謂SiAlON、あるいはYを含有するSiAlON等も好ましく用いることができる。これらの中では、例えば波長400~850nmの範囲での屈折率が1.4以上であるものが好ましく、特に屈折率が1.8以上であるものが好ましい。なお、上記波長範囲は、現在のCDプレーヤの使用波長である780nmや、次世代の記録波長として実用化が進められている680nmを含むものであり、本発明の光記録媒体に対し好ましく使用される波長範囲である。使用する誘電体材料は、具体的にはSi₃N₄、ZnSとSiO₂との混合物、ZnSとSi₃N₄との混合物、ZnSとT

a₂O₅などの混合物などが好ましい。下部誘電体層3の厚さは、好ましくは50~300nm、より好ましくは100~250nmとする。下部誘電体層をこのような厚さとすることにより、記録に際しての基板損傷を効果的に防ぐことができ、しかも変調度も高くなる。上部誘電体層5の厚さは、好ましくは10~60nmとする。上部誘電体層をこのような厚さとすることにより冷却速度が速くなるので、記録マークのエッジが明瞭となってジッターが低くなる。また、このような厚さとすることにより、変調度を高くすることができる。

【0050】なお、例えば後述するように、下部誘電体層3および/または上部誘電体層5を、組成の異なる2層以上の誘電体層から構成してもよい。

【0051】各誘電体層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0052】反射層6の材質は特に限定されないが、通常、Al、Au、Ag、Pt、Cu等の単体あるいはこれらの1種以上を含む合金などの高反射率金属から構成すればよい。反射層の厚さは、30~150nmとすることが好ましい。厚さが前記範囲未満であると十分な反射率が得にくくなる。また、前記範囲を超えて反射率の向上は小さく、コスト的に不利になる。反射層は、スパッタ法や蒸着法等の気相成長法により形成することが好ましい。

【0053】保護層7は、耐擦傷性や耐食性の向上のために設けられる。この保護層は種々の有機系の物質から構成されることが好ましいが、特に、放射線硬化型化合物やその組成物を、電子線、紫外線等の放射線により硬化させた物質から構成されることが好ましい。保護層の厚さは、通常、0.1~100μm程度であり、スピンドルコート、グラビア塗布、スプレーコート、ディッピング等、通常の方法により形成すればよい。

【0054】なお、媒体からの反射率を高くするためには、下部誘電体層が屈折率の相異なる2層の誘電体層からなる積層体を少なくとも1つ含み、前記積層体において屈折率のより高い誘電体層が基板側に存在する構成としてもよい。この構成では、通常、基板上に高屈折率層、低屈折率層、記録層、上部誘電体層、反射層および保護層の順に積層する。

【0055】本発明の光記録媒体では、記録および再生は以下のようにして行なわれる。

【0056】本発明の光記録媒体は、製造後、必要に応じて記録層が初期化（結晶化）される。結晶化状態の記録層に記録用光ビーム（レーザー光ビーム）を照射することにより、照射部位は溶融する。そして、記録用光ビーム通過後に前記部位の温度は急速に下がるので、前記部位は実質的に非晶質化ないし微結晶化して記録マークとなる。

【0057】一方、記録情報を書き換えるときには、新たに記録マークとする部位で記録用光ビームを照射し、

その他の部位では消去用光ビームを連続的に照射する。消去用光ビームの照射部位の温度は上昇するが、消去用光ビームは記録用光ビームに比べ低パワーなので到達温度は相対的に低く記録層の融点を超えない温度である。しかし、消去用光ビームの照射領域は広いため、蓄熱効果により温度勾配がなだらかになって冷却速度が上記結晶転移速度より遅くなり、結晶質が形成される。記録マークは記録用光ビームの照射によって一旦溶融するが、このときの熱は反射層方面に急速に拡散してしまうため、非晶質ないし微結晶状態を維持できる。従って、書き換えの際には、照射前の状態が結晶質であっても非晶質ないし微結晶であっても、記録用光ビーム照射部位は全て非晶質ないし微結晶の記録マークとなり、また、消去用光ビーム照射部位は全て結晶質となり、オーバーライト記録が可能となる。なお、このようなオーバーライト記録において、単一の光ビームを変調することにより、記録用光ビームと消去用光ビームとを照射することが可能である。

【0058】記録用光ビームは、パルス状に照射することが好ましい。一つの信号を少なくとも2回の照射で記録することにより記録マークでの蓄熱が抑制され、記録マーク後端部の膨れ（ティアドロップ現象）を抑えることができるので、C/Nが向上する。また、パルス状照射により消去率も向上する。

【0059】記録用光ビームのパワー P_W 、消去用光ビームのパワー P_E の具体的な値は実験的に決定することができる。

【0060】再生用光ビームは、記録層の結晶状態に影響を与えない低パワーの光ビームである。

【0061】なお、非晶質ないし微結晶質からなる記録マークは、結晶質の未記録部に比べ反射率が低くなる。

【0062】本発明の光記録媒体への記録に際し、記録用光ビームに対する記録層の相対速度（相対線速度）は、通常、1~30m/s程度であるが、好ましくは4~25m/s、より好ましくは6~20m/sである。相対速度が高すぎると、記録時の記録層の冷却速度が速くなりすぎてAの拡散が不十分となり、信頼性が低くなるが、本発明では相対速度が高い場合の信頼性が著しく改善されるので、上記した相対速度であっても十分な信頼性が得られる。

【0063】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0064】ガラス基板の表面に、下部誘電体層、記録層、上部誘電体層を形成し、活性化エネルギー測定用サンプルとした。

【0065】下部誘電体層は、ZnSおよびSiO₂をターゲットとしてスパッタ法により形成した。SiO₂/(ZnS+SiO₂)は15モル%とした。下部誘電体層の厚さは170nmとした。

【0066】記録層は、RFスパッタにより形成した。スパッタターゲットには、Sbターゲットの表面にAg、In、TeおよびVの各チップを貼ったものを用いた。記録層の厚さは20nmとした。

【0067】上部誘電体層は、下部誘電体層と同様にして形成した。上部誘電体層の厚さは170nmとした。

【0068】このサンプルの記録層の活性化エネルギーを、キッシンジャー法により測定した。まず、サンプルをゴールドイメージ電気炉内にセットし、半導体レーザをサンプルに透過させながらサンプルを昇温し、光透過率が低下した温度を結晶化温度とした。昇温速度は、2K/min、1K/min、0.7K/minおよび0.5K/minとし、測定結果を前述したグラフにプロットして、前述した方法により活性化エネルギーを求めた。

【0069】このような測定を、記録層の組成が異なるサンプルについても行ない、記録層の組成と活性化エネルギーとの関係を調べた。なお、記録層の組成については、In含有率を2.0原子%に、V含有率を1.5原子%にそれぞれ固定し、Ag、Sb、Teの各含有率を変更した。記録層の組成は、ICPにより測定した。記録層の組成と活性化エネルギーとの関係を示す3成分組成図を、図2として示す。図2には、活性化エネルギーの等高線が記入してある。

【0070】次に、図2中の点A、B、C、D、E、F、Gに相当する組成の記録層を有する光記録ディスクを作製した。基板には、射出成形によりグループを同時に形成した直径133mm、厚さ1.2mmのディスク状ポリカーボネートを用いた。この基板の表面に、上記測定用サンプルと同様な下部誘電体層、記録層および上部誘電体層を形成し、さらに、反射層および保護層を形成して、図1の構成を有する光記録ディスクとした。ただし、上部誘電体層の厚さは50nmとした。反射層はAl-Niをターゲットに用いてスパッタ法により形成し、厚さは100nmとした。保護層は、紫外線硬化型樹脂をスピンドルコート法により塗布後、紫外線照射により硬化して形成した。硬化後の保護層厚さは5μmであった。

【0071】これらの光記録ディスクの記録層をバルクレーザにより初期化した。初期化後の記録層を透過型電子顕微鏡、EPMAおよびX線マイクロアナリシスにより解析したところ、結晶質はAg-Sb-Te₂相、Sb相およびIn-Te相の混相であった。

【0072】次いで、各光ディスクを線速度19m/sで回転させながら、13.5MHzの信号を記録し、その再生信号のC/Nを測定した。なお、レーザビームの波長は、780nmとした。記録後、80°C・80%RHの条件下で保存して、記録層の信頼性を調べた。信頼性は、C/N変化および記録マーク反射率の増加率により評価することができるが、表1ではC/Nが45dB未満となるまでの時間で信頼性を評価した。

【表1】

記録層組成	活性化エネルギー(eV)	信頼性(hr)
A	2.3	200
B	2.8	250
C	4.2	1000
D	4.3	1200
E	3.5	800
F	1.7	150
G	3.2	500

【0074】表1から、信頼性が十分であると考えられる400時間以上の値は、活性化エネルギー3.0eV以上の領域で得られることがわかる。そして、活性化エネルギーが3.0eV以上になると、信頼性が激しく高くなることがわかる。なお、表1に示す各光ディスクの初期C/Nは、5.5~5.8 dBであった。

【0075】次に、比較のために、記録層上に上部誘電体層を設けない測定用サンプルを作製して活性化エネルギーを測定し、上部誘電体層を設けた場合と比較した。両サンプルの記録層の組成は、図2中のEと同じとした。この結果、上部誘電体層を設けた場合には3.5eVであったが、設けない場合には4.1eVであり、上部誘電体層を設けない場合には0.6eVも高い値として測定されることがわかった。なお、記録層の組成を変えた場合でも、ほぼ同じ結果が得られた。

【0076】上記サンプルにおいて、記録層のSbの少なくとも一部をBiに替えた場合でも、同等の特性が得られたが、Bi置換量がSbの80原子%を超えると、 30

10

20

30

記録層の吸収係数が高くなつて光学的に取り得る結晶-非晶質間の反射率差が小さくなり、変調度が減少してしまつた。

【0077】上記各サンプルにおいて、Vの少なくとも一部をTiに替えた場合でも、同等の特性が得られた。また、Vの少なくとも一部を、Zr、Hf、Nb、Ta、Mn、WおよびMoの1種以上に替えた場合にも、本発明の効果が認められた。また、Agの少なくとも一部をAuに替えた場合は、Ag単独に比べ結晶化速度が若干速くなつたが、Vの添加量を増加することによってAg単独と同等の結果が得られた。

【0078】上記各サンプルにおいて、記録層にVを添加しなかつた場合、C/Nおよび変調度が低くなり、また、保存後の特性も低くなつた。

【0079】以上の実施例の結果から、本発明の効果が明らかである。

【図面の簡単な説明】

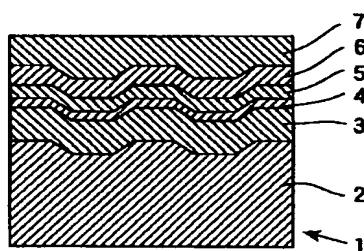
【図1】本発明の光記録媒体の構成例を示す部分断面図である。

【図2】記録層中のAg、Sb、Teの比率と活性化エネルギーとの関係を示す3成分組成図である。

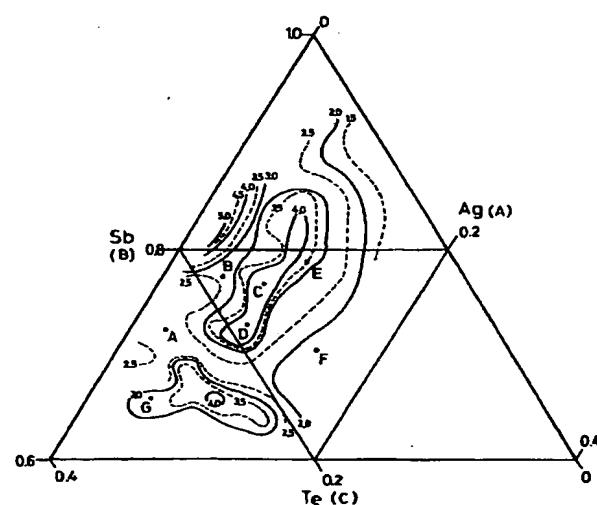
【符号の説明】

- 1 光記録媒体
- 2 基板
- 3 下部誘電体層
- 4 記録層
- 5 上部誘電体層
- 6 反射層
- 7 保護層

【図1】



【図2】



THIS PAGE BLANK (USPTO)